ZUR KENNTNISS

DES

BIBROMCYMOLS:

Nachweis der Stellung der Bromatome.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER PHILOSOPHISCHEN DOCTORWÜRDE

VORGELEGT DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FACULTÄT

DER

UNIVERSITÄT FREIBURG IM BREISGAU

VON

RICHARD GRÄTZEL

AUS

HANNOVER.

FREIBURG IN BADEN

UNIVERSITÄTS-BUCHDRUCKEREI VON H. M. POPPEN & SOHN

1884.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41550801_0092

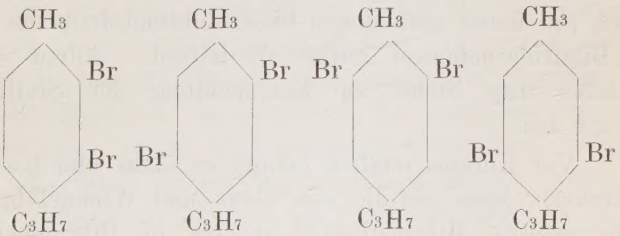
Seinem lieben Vater

IN DANKBARER LIEBE GEWIDMET

vom Verfasser.

Vor längerer Zeit schon wurde durch Wimmel[1]) ein zweifach gebromtes Paracymol (p-Normalpropyl-Methylbenzol) dargestellt und zwar durch directe Einwirkung von Brom auf Cymol bei Gegenwart von Jod. Dass wirklich ein Bibromcymol vorlag, war durch die Analyse bald nachzuweisen, es handelte sich nur noch darum die Stellung der Bromatome im Kern festzustellen.

Werden in einem Benzolkern, der schon zwei Seitenketten in Parastellung enthält, noch zwei Substituenten eingeführt, so sind 4 Isomerien möglich, welche im gegebenen Falle die folgenden sein würden:



Nun hat v. Gerichten[2]) nachgewiesen, dass bei einfacher Chlorirung oder Bromirung des Cymols (im Kern) das Halogen stets in die Orthostellung zur Methylgruppe tritt, es wäre nun noch darzulegen, in

[1]) Berl. Berichte 1880 pag. 902.
[2]) Berl. Berichte X 2229.

welche Stellung das zweite Bromatom eingetreten ist. Um dieses festzustellen, wurden nach einander verschiedene Wege eingeschlagen, die ich des Zusammenhanges wegen hier kurz anführen möchte.

Claus und Wimmel[1]) versuchten die Constitution des Bibromcymols durch die Vorgänge bei der Oxydation nachzuweisen. Es wurde festgestellt, in welcher Weise die Oxydation bei Anwendung der verschiedenen Oxydationsmittel vor sich geht, aber es war nicht möglich, daraus irgend einen Rückschluss auf die Stellung der Bromatome zu machen.

Claus und Meyer[2]) untersuchten die Nitroderivate des Bibromcymols, es führte aber auch dies zu keinem positiven Resultat, da nur die Dinitroproducte erhalten wurden; ein Mononitroproduct wenigstens nur in so geringer Menge, dass weitere Derivate nicht dargestellt werden konnten.

Ferner versuchte noch Mitteis[3]) die Frage durch Darstellung der Sulfonsäuren zu lösen, indem er sich auf eine Theorie stützte, die Claus und Meyer aus der Analogie des von ihnen gefundenen Binitrobibromtoluols mit dem α-Binitrobrombenzol aufgestellt hatten. Allein auch dieses trug Nichts zur Entscheidung der Stellungsfrage bei.

Vor Kurzem endlich gelang es Claus und Kirsch[4]) dadurch, dass sie die von Claus und Wimmel bereits dargestellte Bibromtherephtalsäure in Bibrombenzoësäure resp. Bibrombenzol überführten, die Stellung der Bromatome im Bibromcymol nachzuweisen.

---

[1]) Freiburger Dissertation 1880.
[2]) Freiburger Dissertation 1881.
[3]) Freiburger Dissertation 1882.
[4]) Freiburger Dissertation 1884.

Durch die Untersuchungen von Victor Meyer[1]) steht es fest, dass man vom festen Bibrombenzol durch Austausch der beiden Bromatome gegen Carboxylgruppen zur Therephtalsäure gelangt, in der bekanntlich, (wie schon aus ihrer Bildungsweise durch Oxydation der Benzolderivate, in welchen zwei Seitenketten in Parastellung stehen, geschlossen werden kann) die beiden Carboxylgruppen die Parastellung gegen einander einnehmen. Hierdurch ist mit absoluter Sicherheit bewiesen, dass auch im Bibrombenzol die beiden Bromatome sich in Parastellung befinden. Da nun Claus und Kirsch durch Abspaltung der beiden Carboxylgruppen der Bibromterephtalsäure das feste Bibrombenzol erhielten, so war damit auch der Beweis geführt, dass im Bibromcymol ebenfalls wie im festen Bibrombenzol die beiden Bromatome in Parastellung zu einander stehen.

Etwas später als Kirsch begann ich auf Veranlassung des Herrn Professor Claus meine Untersuchungen über das Bibromcymol. Ich schlug Anfangs denselben Weg ein, wie Claus und Meyer, indem ich die Nitroproducte des Bibromcymols darstellte. Ich erhielt dieselben Körper, wie Meyer, und fand seine Angaben über die Eigenschaften derselben, ihr Verhalten gegen Natronlauge, Anilin etc. vollkommen bestätigt; Ich wäre aber auch in der Stellungsfrage keinen Schritt weiter gekommen, wenn es mir nicht gelungen wäre, ein Mononitroderivat, das Meyer allerdings auch schon hatte, aber in zu geringen Mengen erhielt, um es weiter untersuchen zu können, in grösserer Quantität darzustellen.

Durch das Studium dieses Körpers gelang es mir nicht nur die Stellung der Bromatome im Bibromcymol

[1]) Annalen 156 pag. 281.

nachzuweisen, sondern auch, da ich zu denselben Resultaten wie Claus und Kirsch gelangte, einen Beweis mehr für die Richtigkeit der Angaben der Letzteren zu liefern.

Auf welche Weise und wie weit mir dieses gelang, möge das Folgende zeigen.

Bromirung des Cymols.

Als Ausgangsmaterial zur Darstellung des Bibromcymols benutzte ich ein aus der Fabrik von C. A. F. Kahlbaum in Berlin bezogenes Paracymol vom Siedepunct 174° C. Bei der Bromirung richtete ich mich im Wesentlichen nach der Angabe von Wimmel: Ebenso wie dieser versetzte ich das Cymol vor dem Bromiren mit Jod, um die Einführung der Bromatome in den Kern zu erleichtern.

Ich habe gefunden, dass man aus der Farbe, mit der sich das Jod im Cymol löst, schon auf die Reinheit des Letzteren schliessen kann. In ganz reinem Cymol löst sich das Jod mit rothvioletter Farbe vollständig auf, und die Lösung behält auch nach längerem Stehen diese Farbe noch bei, wenn sich auch am Boden in ganz geringem Maasse eine schwarze Substanz von theeriger Beschaffenheit absetzt. Ich habe aber auch schon Cymol aus einer andern Fabrik gehabt, in dem sich das Jod mit grüner Farbe löste, unter Ablagerung einer solchen Menge des theerartigen Körpers, dass der Kolben am Boden und an den Wandungen vollständig verschmiert war. Bei der Bromirung war dann natürlich das Resultat ein ähnliches, ich erhielt massenweise schmierige Producte und nur sehr wenig reines Bibromcymol.

Nachdem alles Jod gelöst war, wurde der Kolben in eine Kältemischung gebracht und durch möglichst

langsames Eintröpfelnlassen von Brom das Cymol bromirt. Das Product wurde mit Natronlauge von dem anhängenden Brom gereinigt, mit Wasserdampf destillirt, und dann über Aetzkali rectificirt, um etwa in den Seitenketten bromirtes Cymol zu entfernen. Hierauf wurde das unreine Bibromcymol der fractionirten Destillation unterworfen, bis ich ein wasserhelles Oel vom Siedepunct 270° — 274° C. hatte. Aus diesem wurden dann später die Nitroderivate dargestellt.

Da ein Tribromcymol noch nicht dargestellt war, versuchte ich dieses zu erhalten, jedoch, wie sich aus dem Folgenden ergeben wird, ohne Erfolg. Um zu meinem Zwecke zu gelangen, wandte ich die nachstehenden Methoden an:

Ich verfuhr erst ganz analog der Darstellung des Bibromcymols. Ich versetzte das Cymol mit 10% Jod, brachte in eine starke Kältemischung und setzte nun langsam durch einen Scheidetrichter die berechnete Menge Brom nebst einem ziemlichen Ueberschuss zu. Das Resultat des Versuchs war, dass sich wohl eine grosse Menge Bibromcymol gebildet hatte, aber das Brom, welches dazu bestimmt war ein drittes Wasserstoffatom im Cymol zu ersetzen, hatte gar nicht eingewirkt, und wurde durch die zur ersten Reinigung angewandte Natronlauge vollständig wieder ausgewaschen.

Den Versuch änderte ich nun etwas ab, indem ich statt des Cymols schon fertiges Bibromcymol nahm, und dieses unter Anwendung von Jod als Halogenüberträger zu bromiren suchte. Es gab dieses aber dasselbe Resultat: Das Brom wirkte gar nicht ein, was schon an dem gänzlichen Mangel einer Bromwasserstoffsäureentwicklung zu erkennen war.

Hierauf versuchte ich das Brom unter gelinder Erwärmung zur Einwirkung zu bringen. Ich brachte

also die entsprechende Menge Bibromcymol und Brom in einen Kolben mit Rückflusskühler und erhitzte ganz langsam. Das Brom schien auch einzuwirken, denn es entwickelte sich neben den Bromdämpfen, die meistens durch den Kühler ungehindert weggingen, eine ziemliche Menge von weissen Dämpfen der Bromwasserstoffsäure. Nachdem fast alles Brom aus dem Kolben verschwunden war, wurde der Inhalt mit Natronlauge ausgewaschen und dann der fractionirten Destillation unterworfen. Hierbei entwickelte sich erst eine grosse Menge Bromwasserstoffsäure, wohl aus der Zersetzung von in den Seitenketten bromirter Substanz herrührend, dann kam der grösste Theil von unangegriffenem Bibromcymol, und zuletzt ganz wenig von einem gegen 310° C. siedenden Oel, aber in so geringer Menge, dass es nicht weiter zu untersuchen war.

Ich modificirte den Versuch nun in der Weise, dass ich das Bibromcymol in Eisessig löste und nun Brom hinzutröpfeln liess. In der Kälte wirkte das Brom wieder gar nicht ein. Ich erwärmte also langsam, worauf eine Reaction entstand, was ich am Auftreten der Bromwasserstoffsäure erkannte. Es destillirte mir nun aber Brom und Eisessig über. Durch sehr vorsichtiges Erhitzen gelang es mir aber dennoch Brom und Eisessig ziemlich lange im Kolben zurückzuhalten, bis sich schliesslich der Inhalt als ein dunkelbraunes, dickflüssiges Oel darstellte. Nach dem Waschen mit Natronlauge erhielt ich einen dunkelbraunen harzigen Körper, der sich weder in Eisessig, noch in Alkohol oder Aether löste. Bei Anwendung von Petroleumäther löste sich ein Theil des Körpers, während ein anderer Theil als braunes Pulver zurückblieb. Nach dem Verdunsten der Lösung blieb eine dunkelbraune harzige Schmiere zurück, die durch kein Mittel in einen anderen Zustand überzuführen war. Das braune

Pulver erwies sich als nur in Benzol löslich, woraus es sich als schwarze, glasartige, spröde Masse, auf deren Weiterverarbeitung ich verzichtete, ausschied.

Schliesslich blieb mir nur noch ein Weg übrig, nämlich das Bibromcymol mit der berechneten Menge Brom in Röhren einzuschliessen und dann im Explosionsofen zu erhitzen. Die ersten Versuche scheiterten daran, dass die Röhren explodirten. Als ich sie dann nur mit der halben Menge beschickte, hielten sie den Druck zwar aus, aber beim Oeffnen schleuderten die colossalen Mengen von Bromwasserstoffsäure, die sich dabei entwickelten, soviel von dem Oel mit heraus, dass ich nur sehr wenig auffangen konnte. Das Aufgefangene wurde mit Kalilauge gewaschen, mit Chlorcalcium getrocknet und dann destillirt. Hierbei zeigte es sich, dass wieder alles Brom in die Seitenketten gegangen war, denn es trat Zersetzung unter Entwicklung von Bromwasserstoffsäure ein. Was wirklich überging, war meist Bibromcymol: Im Rückstand blieb ein harziger Theer, der nicht weiter zu verarbeiten war.

Unterdessen war ich gleichzeitig noch auf einem anderen Wege vorgegangen, um Tribromcymol zu erhalten: Da es nicht gelingen wollte, das Brom in der Wärme einzuführen, so versuchte ich es noch einmal in der Kälte. Hierbei kam es mir sehr zu Statten, dass in der Zeit gerade Frostwetter war. Ich liess zu einer Quantität Bibromcymol, das in Eis stand, langsam einen grossen Ueberschuss von Brom fliessen, und liess Beides einige Tage ruhig stehen, und zwar Tag und Nacht im Freien, so dass es beständig eingefroren war. Anfangs war nichts von einer Reaction zu bemerken, nach einigen Tagen jedoch trat eine Entwicklung von Bromwasserstoffsäure ein, die ich durch häufiges Umschütteln möglichst zu verstärken suchte. Nachdem

der Ansatz 14 Tage gestanden hatte, und die Reaction beendet schien, wurde der Inhalt ausgegossen, mit Natronlauge gewaschen und dann fractionirt destillirt. Hierbei traten sehr wenig Zersetzungsproducte auf, etwas mehr unangegriffenes Bibromcymol und dann eine Fraction, deren Siedepunkt über 360° C. lag und also nicht mehr gemessen werden konnte. Die Flüssigkeit war fast wasserhell und sehr schwer. Ich versuchte eine Brombestimmung zu machen, was mir aber der colossalen Beständigkeit des Körpers wegen nicht gelang. Ich habe nach einander sieben Brombestimmungen nach den verschiedensten Methoden gemacht, ohne je mehr als die Hälfte der berechneten Menge Brom zu finden. Ich musste also die Untersuchungen dieser Eigenschaft wegen aufgeben. Hiernach muss ich die Frage, ob dies ein Tribromcymol gewesen sei, oder ob es überhaupt ein Solches giebt, unbeantwortet lassen.

Nitrirung des Bibromcymols.

Nachdem die vorher erwähnten Versuche fehlgeschlagen waren, wandte ich mich meiner eigentlichen Aufgabe, der Nitrirung des Bibromcymols wieder zu. Ich arbeitete nach der von Claus und Meyer[1]) angegebenen Methode mit einem Nitrirungsgemisch von 50 gr. englischer, 50 gr. nordhäuser rauchender Schwefelsäure und 100 gr. rauchender Salpetersäure, welches ich auf 25 gr. Bibromcymol einwirken liess. Nachdem das Rohnitroproduct mit kohlensaurem Natron gewaschen war, wurde es aus Petroleumäther umkrystallisirt. Es zeigte sich bald, dass ich zwei Körper erhalten hatte, der eine krystallisirte in warzenförmigen Aggregaten aus, der andere in feinen kurzen Nädelchen. Durch fortgesetzte fractionirte Krystallisation gelang es mir, beide Körper zu isoliren. Der warzenförmig krystallisirte zeigte einen Schmelzpunkt von 149° C., war also das von Meyer dargestellte Binitrobibromtoluol. Die Nädelchen schmolzen bei 142° C., waren also Binitrobibromcymol. Den dritten von Meyer gefundenen Nitronkörper habe ich hierbei nicht erhalten.

Claus und Meyer[2]) hatten damals unter anderen Agentien auch Anilin auf Binitrobibromtoluol und Bini-

[1]) Freiburger Dissertation 1881.
[2]) Freiburger Dissertation 1881. 28.

trobibromcymol einwirken lassen, und aus dem Ersteren ein Binitrobromtoluylanilin erhalten, während Letzteres nicht damit reagirte. Meyer schlug damals in seiner Dissertation vor, dies als Trennungsmittel zu benutzen, und in der That erwies sich diese Methode als sehr practisch, jedenfalls führte sie rascher und sicherer zum Ziel als das fractionirte Krystallisiren.

Ich löste also das Gemenge meiner beiden Nitrokörper in Alkohol, setzte die berechnete Menge Anilin zu und erhitzte es einige Stunden am Rückflusskühler, wobei es sich nach und nach dunkler färbte, bis es zuletzt braunroth war. Nach dem Erkalten wurde die Masse in eine Schaale mit Wasser ausgegossen und längere Zeit stehen gelassen. Nach einiger Zeit hatte sich am Boden des Gefässes eine rothe, Siegellack ähnliche Masse abgesetzt, die nach dem Behandeln mit vielem Wasser wachsweich und plastisch wurde. Die überstehende Flüssigkeit bestand aus unzersetztem Anilin, Wasser und dem darin gelösten Alkohol. Das rothe Harz wurde nun mit Alkohol behandelt, worin es sich mit rother Farbe löste, und dann stehen gelassen. Am anderen Tage war das Binitrobromtoluylanilin in rothen, kleinen Prismen auskrystallisirt, und die Mutterlauge hatte eine gelbe Färbung angenommen. Diese wurde nun abgegossen, eingeengt, und wieder stehen gelassen, wodurch kleine, weisse Nädelchen erhalten wurden, die nach nochmaligem Umkrystallisiren den Schmelzpunkt 142° C. zeigten, also reines Binitrobibromcymol waren. Zur Trennung halte ich dieses für das geeignetste Verfahren, sobald man in der Lage ist, auf das Binitrobibromtoluol verzichten zu können.

Darstellung des Mononitrobibromtoluols.

Beim Nitriren von Bibromcymol hatten Claus und Meyer[1]) auch noch einen bei 89° C. schmelzenden Körper, der wahrscheinlich Mononitrobibromtoluol war, erhalten. Die Ausbeute war aber eine so geringe, dass von einer weiteren Untersuchung Abstand genommen werden musste. Um zu diesem Körper zu gelangen, stellte ich verschiedene Versuche an:

Meyer hatte immer mit einem Nitrirungsgemisch von rauchender Schwefelsäure und rauchender Salpetersäure gearbeitet, und hierbei in der Hauptsache die Binitroproducte erhalten. Hiernach war zu vermuthen, dass man, im Falle man ein schwächeres Nitrationsmittel anwendete, das Mononitroproduct erhalten würde. Am nächsten hätte nun gelegen, das Bibromcymol einfach mit rauchender Salpetersäure zu behandeln, allein diesen Versuch hatte Meyer bereits gemacht, und fast gar keine Resultate dabei erhalten. Weshalb er Nichts bekam, ist mir jetzt nach meinen Erfahrungen sehr erklärlich: Es wurde nämlich, um etwa noch nicht nitrirtes Bibromcymol zu entfernen, das Nitrirungsproduct mit Wasserdämpfen destillirt; hierbei wurde nun allerdings das noch nicht nitrirte Bibromcymol entfernt, aber mit ihm das etwa gebildete Mononitropro-

[1]) Freiburger Dissertationen 1881.

duct, das, wie ich später fand, ebenfalls mit Wasserdämpfen flüchtig ist.

Ich versuchte nun rauchende Salpetersäure unter Druck auf Bibromcymol einwirken zu lassen, indem ich beides zusammen in Röhren einschmolz. Zu diesem Versuch wandte ich die stärkste rauchende Salpetersäure von 1,48 sp. Gew. an. Zuerst nahm ich die berechnete Menge mit einem sehr geringen Ueberschuss, so dass nicht mehr vorhanden sein konnte, als gerade genügte, um ein Mononitrobibromcymol bilden zu können. Das Bibromcymol und die Salpetersäure wurden also in Röhren eingeschmolzen und im Wasserbade erhitzt, so dass sie einer Temperatur von höchstens 99° C. ausgesetzt waren. Nach etwa vierstündiger Einwirkung wurden die Röhren herausgenommen und nach dem Erkalten geöffnet. Das Resultat war ein brauner, schmieriger Körper, der allen Versuchen, ihn zum Krystallisiren zu bringen, widerstand: Es war augenscheinlich ein Gemenge von Oxydationsproducten. Ich machte noch verschiedene derartige Versuche mit geringen Abänderungen, allein immer wieder bekam ich die braune, dickflüssige Schmiere. Dies war also jedenfalls nicht der richtige Weg.

Meyer hatte bei seinen Versuchen aus Bibromcymol ein Binitrobibromtoluol erhalten. Es war also die Propylgruppe des Cymols glatt wegoxydirt worden und eine Nitrogruppe an die Stelle getreten. Es lag nun der Gedanke nahe, dass, da ich immer nur Oxydationsproducte erhielt, sich die Salpetersäure auch wieder auf die Seitenketten geworfen und zuerst diese oxydirt hatte. Da aber bei der berechneten Menge hierauf keine Rücksicht genommen war, so musste also die Salpetersäure zur weiteren Nitrirung fehlen. Ich wandte daher einmal die doppelte Menge Salpetersäure an. Ich erhielt wieder die Schmieren, aber auf dem Boden

einige feste krystallinische Körperchen, die gesammelt und umkrystallisirt einen Schmelzpunkt von 149° C. zeigten, sich also hiernach und nach dem ganzen äusseren Habitus als Bibrombinitrotoluol erwiesen. Nitroproducte waren also wenigstens entstanden. Ich wandte nun immer grössere Mengen von rauchender Salpetersäure an und erhielt immer bessere Ausbeuten an Binitrobibromtoluol. Bei Anwendung von 1 Theil Bibromcymol und 10 Theilen rauchender Salpetersäure erhielt ich das Binitrobibromtoluol fast quantitativ und sehr rein. Es krystallisirte aus der Salpetersäure in den Röhren in baumähnlich gruppirten Krystallen aus, die nach einmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol oder Petroleumäther schon den richtigen Schmelzpunkt zeigten. Ein Binitrobibromcymol erhielt ich ebensowenig wie ein Mononitroproduct. Die Einwirkung der Salpetersäure war also immer noch nicht die richtige, entschieden eine zu starke. Durch einen Zufall sollte ich auf den richtigen Weg geführt werden.

Das Arbeiten mit den Einschmelzröhren war einestheils sehr zeitraubend, anderntheils konnte man immer nur eine sehr geringe Quantität auf einmal verarbeiten. Ich kam also auf den Gedanken andere Gefässe anzuwenden, die mehr enthielten, als die Röhren, und mir doch dieselben Dienste leisteten. Ich nahm eine starke Medicinflasche mit eingeschliffenem Stöpsel, füllte sie mit 2 gr. Bibromcymol und 20 gr. rauchender Salpetersäure, band sie mit Drath fest zu, und erhitzte sie nun einige Stunden im Dampfbade. Als ich sie nach dem Erkalten wieder herausnahm, bemerkte ich sofort, dass der Inhalt geringer geworden war: der eingeschliffene Glasstopfen hatte also nicht dicht gehalten, und ein Theil der Salpetersäure war entwichen. Ich ging nun mit grosser Vorsicht daran, die Flasche zu öffnen, merkte aber bald, dass nicht der geringste Druck in

derselben war. Den Inhalt versetzte ich mit vielem Wasser, wodurch sich anfangs ein braunes Oel ausschied, das nach öfterem Auswaschen mit reinem Wasser schliesslich hellgelb und fest wurde. Ich löste dasselbe in Alkohol und stellte es zum Krystallisiren hin. Anderen Tags war die Lösung voll von Centimeter langen feinen Nadeln von grünlich weisser Farbe, die nicht die geringste Aehnlichkeit mit dem sonst erhaltenen Product hatten. Der Schmelzpunkt lag zwischen 86° und 87° C. Nach dem äusseren Habitus musste dieser Körper derselbe sein, den Meyer auch gefunden und als Mononitrobibromtoluol diagnosticirt hatte. Die Analyse ergab nachher auch, dass ich in der That diesen Körper vor mir hatte.

Weshalb ich nun mit einem Male ein Mononitroproduct erhalten hatte, lag auf der Hand. Dadurch dass ein Theil der Salpetersäure an dem Glasstöpsel vorbei entwichen war, war der Druck vermindert worden, bis er schliesslich auf ein Minimum reducirt war. Um zu constatiren, ob wirklich verminderter Druck Ursache der Bildung des Mononitroproducts sei, stellte ich folgenden Versuch an: 2 gr. Bibromcymol schmolz ich mit 20 gr. rauchender Salpetersäure in Röhren ein, zog zu Capillaren aus, schmolz diese aber nicht zu, sondern liess sie auf; ich hatte auf diese Weise also ungefähr dieselben Bedingungen, wie bei der Flasche mit dem schlecht schliessenden Stöpsel. Die Röhren erhitzte ich hierauf in einem Wasserbade, und zwar so, dass die Capilaren oben hinausragten. Während der fünf Stunden dauernden Operation entwich denn auch, wie zu erwarten war, eine grosse Menge Stickoxyd, ein Zeichen, dass die Salpetersäure oxydirend wirkte. Nach beendigter Reaction wurde der Röhreninhalt ausgegossen, mit vielem, möglichst kaltem Wasser behandelt und so zum Er-

starren gebracht. Hierauf wurde in Alkohol gelöst und zum Krystallisiren hingestellt. Dieses ergab wiederum dieselben Nadeln, wenn auch in weniger reichlicher Menge. Es schied sich neben den Krystallen ein helles Oel aus, das nicht zum Erstarren gebracht werden konnte. Ich dachte anfangs, es sei unverändertes Bibromcymol, sammelte es von mehreren Ansätzen und nitrirte es noch einmal, allein es blieb, was es war, und war auch nicht zum Krystallisiren zu bringen.

Bei meinen sämmtlichen späteren Versuchen habe ich dieses Oel immer in mehr oder minder reichlicher Menge wiederbekommen, wodurch die Ausbeute an Nitroproduct manchmal eine sehr schlechte wurde. Ich habe später gefunden, dass die Bildung dieses Oeles mit der Concentration der Salpetersäure zusammenhängt; je schwächer diese ist, desto mehr Oel bildet sich. Ebenfalls tritt dieses Product auf, wenn man die Salpetersäure zu lange auf das Bibromcymol einwirken lässt. Es ist augenscheinlich ein Oxydationsproduct. Ich habe später die schärfsten Reductionsmittel darauf einwirken lassen, ohne auch nur die geringsten Veränderungen daran hervorbringen zu können.

Nachdem der Versuch mit den offenen Röhren gelungen war, ging ich noch einen Schritt weiter und versuchte die Einwirkung von rauchender Salpetersäure in offenen Gefässen. Zu diesem Zwecke liess ich mir an einen Kolben ein langes, dünnes Kühlrohr anschmelzen, über welches ich einen Kühler zog. In den Kolben brachte ich nun 5 gr. Bibromcymol und 50 gr. rauchende Salpetersäure. Den Kolben setzte ich in ein Dampfbad, und erhitzte ihn 8—10 Stunden lang darin. Bei dieser Operation sind zwei Factoren von besonderer Wichtigkeit: Erstens muss die Salpeter-

säure möglichst concentrirt und frisch sein, und zweitens muss das Steigrohr stark gekühlt werden, andernfalls wird die Ausbeute nur sehr gering. Der Inhalt des Kolbens wurde nach dem Erkalten in Wasser gegossen und stehen gelassen, bis sich eine feste Masse abgesetzt hatte. Diese wurde dann aus Alkohol umkrystallisirt. Diese Darstellungsweise hat vor der anderen in den Röhren nichts voraus, als dass sie bequem ist; die Ausbeute ist jedenfalls am schlechtesten, aber auch sicher, während sie bei den anderen Methoden mehr oder minder vom Zufall abhängig ist. Ausserdem gestattet sie, bei genügend grossen Gefässen binnen kurzer Zeit eine grössere Quantität des Mononitroproductes darzustellen.

Das Mononitrobibromtoluol krystallisirt in centimeter langen, weissen, meist etwas grünlich oder gelblich gefärbten Nadeln, ist in Alkohol, Aether und Eisessig löslich, und lässt sich mit Wasserdämpfen destilliren. Es schmilzt zwischen 86 und 87° C.

Beim ersten Umkrystallisiren aus Alkohol krystallisirt das Mononitrobibromtoluol sehr schwer in excentrisch gruppirten Nadeln. Löst man das so erhaltene Product noch einmal in Alkohol, so genügt es, die noch heisse Lösung rasch abzukühlen, um den reinen Nitrokörper in feinen weissen Nädelchen ausfallen zu lassen. Will man grössere Krystalle erhalten, so löst man in viel Alkohol und setzt langsam Wasser hinzu, bis die Lösung sich zu trüben beginnt. Hierauf setzt man wieder einige Tropfen Alcohol hinzu, bis die Trübung verschwunden ist, und lässt dann stehen. Ich habe auf diese Weise Krystalle bis zu 3 cm Länge erhalten. Nach Analogie des Binitrobibromtoluols durch Einwirkung von Anilin auf in Alkohol gelöstes Mononitrobibromtoluol ein Anilid zu erhalten, gelang nicht. Die beiden Körper wirken nicht auf einander ein.

Zum Beweise, dass der oben beschriebene Körper wirklich ein Mononitrobibromtoluol ist, wurden die folgenden Analysen gemacht:

Verbrennung:

Zur Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmung wurden angewandt: 0,307 gr. des Nitrokörpers. Diese ergaben:

0,088 gr. H_2O = 0,0052 gr. H = 1,64 % H.

0,355 gr. CO_2 = 0,0096 gr. C = 29,30 % C.

Für Mononitrobibromtoluol berechnen sich: 28,47% Kohlenstoff, und 1,69 % Wasserstoff. Der etwas zu hoch gefundene Kohlenstoffgehalt mag daher gekommen sein, dass eine mit Methylalkohol reducirte Kupferspirale angewandt wurde; beim Trocknen derselben könnten einige höher siedende Antheile des Alkohols zurückgeblieben sein.

Brombestimmung.

Zur Bestimmung des Bromgehaltes wurden 0,341 gr. Substanz mit chlorfreiem Aetzkalk in einer Röhre geglüht, in verdünnter Salpetersäure gelöst, und das Brom mit salpetersaurem Silber als Ag Br gefällt. Die angewandte Menge ergab 0,430 gr. Ag Br = 0,183 gr. Br, was einem Procentgehalt von 53,66 % Br entspricht, während nach der Berechnung 54,23 % verlangt werden.

Stickstoffbestimmung.

Um den Stickstoffgehalt zu bestimmen, wurden 0,281 gr. Substanz im offenen Rohre im Kohlensäurestrome verbrannt. Bei einer Temperatur von 14,5° C. und einem Barometerstand von 742 mm wurde ein Volum von 11,5cc N abgelesen. Diese entsprechen unter Berücksichtigung der Temperatur und des Drucks 0,0131 gr. N oder 4,74 % N. Die Theorie verlangt 0,0132 gr. oder 4,74 % N.

Hiernach hätten wir es also unzweifelhaft mit einem Mononitrobibromtoluol zu thun. Zur besseren

Uebersicht lasse ich die Zahlen neben einander folgen:

Bezogen auf Mononitrobibromtoluol

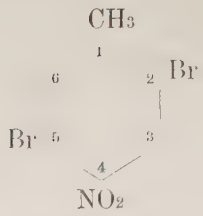
$C_7 H_5 Br_2 NO_2$

Berechnet:		Gefunden:
C =	28,47 %	29,30 %
H =	1,69 %	1,64 %
Br =	54,23 %	53,66 %
N =	4,74 %	4,74 %
O =	10,87 %	10,66 %
	100,00 %	100,00 %.

Die atomistische Zusammensetzung des Mononitrobibromtoluols wäre nun hiernach festgestellt, es handelt sich nun auch darum, zu ergründen wie die Lagerung der einzelnen Atome zu einander ist.

Durch Vergleichung mit der Literatur finden wir, dass der vorher erwähnte Körper identisch ist mit einem Nitrobibromtoluol, welches Névile und Winther[1]) beim Nitriren von p-Bibromtoluol und aus o-Brom p-Nitro m-Toluidin [1. 2. 4. 5 (CH_3 = 1)] durch Austausch von NH_2 gegen Br erhielten. Névile und Winther wiesen nach, dass beim Nitriren von p-Bibromtoluol (1. 2. 5) die Nitrogruppe in die Parastellung zur Methylgruppe, in die Orthostellung zu dem einen, und in die Metastellung zu dem anderen Bromatom tritt. Da nun nach Aussehen, Krystallform, Schmelzpunkt und Verhalten gegen Reductionsmittel der aus Bibromcymol erhaltene Nitrokörper mit jenem aus p-Bibromtoluol erhaltenen übereinstimmt, so ist auch dieser als ein p-Bibrom p-Nitro-Toluol anzusehen, und es kommt ihm die folgende Formel zu:

[1]) Berliner Berichte 13. pag. 972.



Névile und Winther[1]) stellten aus ihrem p-Bibrom-p-Nitrotoluol ein Bibromtoluidin dar, und zwar durch Reduction mit Eisenfeile und Eisessig: Dieses Bibromtoluidin krystallisirt in Blättchen von dem Schmelzpunkt 83° C. und in Warzen, die bei 85° C. schmelzen. Um die Identität meines Mononitrobromtoluols mit dem Névile-Winther'schen noch sicherer festzustellen, versuchte ich auch diesen Körper darzustellen.

Reduction des Mononitrobibromtoluols.

Als Reductionsmittels bediente ich mich nun nicht der Eisenfeile und Eisessig, sondern ich löste den Nitrokörper in Alkohol und reducirte mittelst Zink und Salzsäure. Die Reduction geht ziemlich rasch vor sich, was man an der Farbenänderung aus gelb in blassbraun leicht erkennen kann. Nach beendigter Reaction wird die Lösung mit einem grossen Ueberschuss von Natronlauge versetzt: Es fällt zuerst das Zink mit aus, und man muss nun so lange Natronlauge zusetzen, bis sämmtliches Zink wieder gelöst ist. Dass dieses der Fall ist, erkennt man leicht daran, dass die undurchsichtige, durch das Zink weiss gefärbte Flüssigkeit durchscheinend wird, und dass sich der nun noch im Glase befindliche flockige Niederschlag von Bibromtoluidin oben absetzt, während das Zinkoxyd, als specifisch schwerer, wie die Natronlauge, zu Boden fiel.

[1]) Berliner Berichte 13. pag. 972.

Um nun das Bibromtoluidin von der Natronlauge zu trennen, kann man sich verschiedener Methoden bedienen. Entweder man unterwirft das Gemisch der Destillation mit Wasserdämpfen, wodurch Bibromtoluidin übergeht und die Natronlauge mit dem darin gelösten Zink zurückbleibt, oder man filtrirt einfach ab.

Die erstere Methode hat den Vorzug, dass man dabei das Toluidin sofort rein erhält. Bei dem zweiten Verfahren muss man einestheils den auf dem Filter gesammelten Niederschlag von Bibromtoluidin sehr gut auswaschen, und dann auch noch von dem im Zink immer vorhandenen Eisen trennen, das ja durch die Natronlauge natürlich nicht wieder gelöst wird. Die Trennung ist allerdings sehr einfach; man wäscht das Bibromtoluidin mit Alkohol, in welchem es sehr leicht löslich ist, aus und fällt es aus dieser alkoholischen Lösung mit Wasser. Dies gibt allerdings erst eine trübe, milchige Flüssigkeit, lässt man dieselbe aber einige Stunden stehen, so scheidet sich das Bibromtoluidin in flockigen, krystallinischen Aggregaten ab,die durch Filtration leicht von der Flüssigkeit getrennt werden können. Ich habe gefunden, dass es weit praktischer ist, das Bibromtoluidin aus der alkoholischen Lösung mit Wasser zu fällen, als direct aus Alkohol auskrystallisiren zu lassen. Im letzteren Falle erhält man warzenförmige Aggregate, die anscheinend aus einzelnen Nädelchen bestehen und bei 85° C. schmelzen. Es dauert aber sehr lange bis sich der Körper in dieser Form ausscheidet. Die auf die andere Weise, durch Fällen mit Wasser hergestellte Modification schmilzt bei 83° C., und erweisst sich nach dem Ablösen vom Filter als aus lauter einzelnen, weissen, seidenglänzenden Blättchen bestehend. Von dem letzteren Präparat wurden die folgenden Analysen gemacht:

Brombestimmung.

Um den Gehalt an Brom zu bestimmen, habe ich verschiedene Wege eingeschlagen und dabei gefunden, dass man beim Glühen mit Aetzkalk oder Natronkalk immer höchstens die Hälfte der berechneten Menge Brom findet, erst als ich die Carius'sche Methode anwandte, gelang es mir, einigermassen stimmende Analysen zu erhalten. Die Substanz wurde mit 20 cc. rauchender Salpetersäure und 0,5 gr. $AgNO^3$ in ein Rohr eingeschlossen und 3 Stunden lang auf 200° erhitzt. Nach dem Erkalten wurde die Röhre geöffnet, der Druck herausgelassen, wieder zugeschmolzen und nun noch einmal 3 Stunden auf 300° erhitzt. Angewandt waren 0,209 gr. Bibromtoluidin diese ergaben:

0,296 gr. Ag Br = 0,125 gr. Br = 59,81 % Br.

Nach der Berechnung verlangt Bibromtoluidin 60,37 % Br.

Stickstoffbestimmung.

Um den Gehalt an Stickstoff zu bestimmen, wurden 0,206 gr. angewandt. Diese ergaben nach der Verbrennung 8,7 cc. N bei einem Druck von 745 mm und einer Temperatur von 27° C. Auf 760 mm Druck und 0° C. reducirt ergiebt dies einen Gehalt von 4,75 % N. Es berechnen sich: 5,24 % N.

Die gefundenen Daten würden sich zu den berechneten wie folgt stellen:

Berechnet:	Gefunden:
C = 31,69 %	—
H = 2,64 %	—
Br = 60,37 %	59,81 %
N = 5,24 %	4,75 %

Dasselbe Bibromtoluidin fand auch schon Wroblewsky[1]), der es aus p-Bibromtoluol darstellte, indem er dieses erst nitrirte, wobei er das p-Bibrom-p-Nitrotoluol erhielt und dieses nachher mit Zinn und Salzsäure reducirte. Wroblewsky fand auch, dass dieses Bibromtoluidin in Salzsäure unlöslich sei und kein Platindoppelsalz bilde. Ich habe mit dem von mir dargestellten Körper dieselben Erfahrungen gemacht.

Ausserdem habe ich versucht, aus dem Bibromtoluidin, was, wie ich später beweisen werde, als p-Bibrom-p-Toluidin zu bezeichnen ist, analog dem Paratoluidin ein oxalsaures Salz zu bilden, was jedoch nicht gelang. Ich liess zu diesem Zweck auf eine ätherische Lösung des Bibromtoluidins eine ätherische Oxalsäurelösung einwirken, allein es entstand kein Niederschlag. Es liesse sich dieses, wie auch die Unlöslichkeit in Salzsäure dadurch erklären, dass die beiden negativen Bromatome die basischen Eigenschaften des Toluidins in dem Grade abschwächen, dass eine Salzbildung mit Säuren unmöglich wird.

Was die Stellung der einzelnen Substituenten mit Bibromtoluidin am Benzolkern zu einander anbelangt, so ist es klar, dass die beiden Bromatome zu einander in Parastellung stehen müssen, da das Bibromtoluidin ja aus p-Bibrom-p-Nitrotoluol entstanden ist. Um zu beweisen, dass auch die Methyl- und die Amido-Gruppe zu einander in Parastellung stehen, versuchte ich die beiden Bromatome zu eliminiren, um auf diese Weise zum Paratoluidin zu gelangen. Das Paratoluidin ist bekanntlich dadurch charakterisirt, dass es das einzige Toluidin ist, welches fest ist und krystallisirt.

Um das Brom zu entfernen, löste ich das Bibromtoluidin in möglichst wenig Alkohol, brachte es in eine

[1]) Annalen 168. pag. 185.

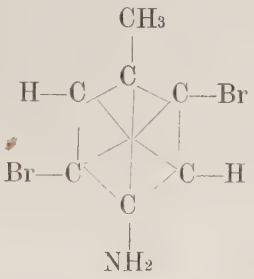
starke Flasche, setzte etwas Wasser hinzu, so dass es noch gelöst blieb, und schüttelte dann so lange mit flüssigem Natriumamalgam, bis alles Brom als Bromnatrium gebunden war. In der Lösung hatte ich also nun Bromnatrium und Toluidin. Um diese beiden Körper zu trennen, wurde mit Salpetersäure angesäuert und zur Trockne eingedampft. Der Rückstand wurde mit möglichst wenig Wasser aufgenommen, in einen Schütteltrichter gebracht und mit einer Aetherschicht überdeckt. Um das Toluidin in Freiheit zu setzen wurde nun Natronlauge hinzugebracht und tüchtig durchgeschüttelt: Es ist dabei von Wichtigkeit, die Lösung zuerst mit Aether zu überschichten und dann erst die Base frei zu machen, da letztere sonst leicht verharzt. Die ätherische Lösung wurde nun verdunstet, und es schied sich bald ein öliger Körper ab, der nach kurzer Zeit fest wurde und sich unter dem Mikroscop als krystallisirt erwies. Es wurde der Schmelzpunct bestimmt und bei 45° C. gefunden; ich hatte also zweifellos Paratoluidin vor mir.

Um ganz sicher zu gehen, wurde der Rest der ätherischen Lösung mit einer Lösung von wasserfreier Oxalsäure in Aether versetzt: Sofort fiel das krystallinische oxalsaure Toluidin aus. Es ist dies eine so scharfe Reaction, dass es gelingt, das Paratoluidin auf diese Weise quantitativ zu bestimmen. Das oxalsaure Salz wurde dann noch auf Brom untersucht, welches aber nicht nachgewiesen werden konnte. Es konnte ja auch kein oxalsaures Bibromtoluidin sein, da das Bibromtoluidin, wie ich bereits im Vorhergehenden bemerkte, mit ätherischer Oxalsäurelösung gar nicht reagirt.

Um jede Täuschung auszuschliessen wurde nun durch Behandeln mit Natronlauge die Base aus

dem oxalsauren Salz wieder in Freiheit gesetzt und mit Aether ausgeschüttelt. Nach dem Verdunsten des Aethers schied sich wieder ein öliger Körper ab, der nach einiger Zeit fest wurde und durch seinen Schmelzpunkt von 45° C. sich als Paratoluidin documentirte.

Hiermit ist wohl zweifellos erwiesen, dass die von mir erhaltene Verbindung p-Bibrom p-Toluidin von folgender Constitution ist:



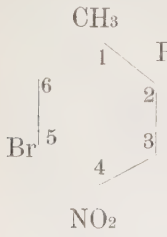
Verfolgt man nun den Bildungsprocess des Paratoluidins vom Cymol, dem Para-Normalpropyl-Methyl-Benzol (1. 4.) an, so ist, wenn man nicht eine Wanderung der Seitenketten am Benzolkern annehmen will, wohl kaum ein anderes Toluidin zu erwarten als das Paratoluidin. Führen wir uns in der Kürze die durchlaufenen Phasen noch einmal vor:

Das Cymol wurde bromirt: Hierdurch treten 2 Bromatome in den Kern ein, indem 2 Wasserstoffatome ersetzt werden. Welches von den 4 theoretisch möglichen Bibromcymolen sich bildet, ist für diesen Fall gleichgültig. Hierauf wurde das Bibromcymol nitrirt, und zwar in der Weise, dass die Propylgruppe wegoxydirt wurde und an ihre Stelle die Nitrogruppe trat, also in die Parastellung zur Methylgruppe. Die Nitrogruppe wurde reducirt, und dabei ist kein Grund vorhanden, weshalb die nunmehrige Amidogruppe die Para-

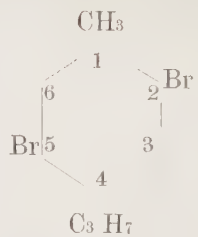
stellung zur Methylgruppe aufgeben sollte. Schafft man jetzt die beiden Bromatome heraus, so muss das nun entstehende Toluidin das Paratoluidin sein.

Kehren wir nunmehr zur Hauptaufgabe dieser Arbeit zurück, nämlich, die Stellung der beiden Bromatome im Bibromcymol nachzuweisen, so lassen sich aus dem Vorhergehenden folgende Schlüsse ziehen:

Da, wie ich vorher schon erwähnte, Nèvile und Winther mit Sicherheit nachgewiesen haben, dass in ihrem Mononitrobibromtoluol die beiden Bromatome in Parastellung stehen, so müssen auch, da ich denselben Körper aus dem Bibromcymol erhalten habe, in diesem die beiden Bromatome in Parastellung stehen, denn das Mononitrobibromtoluol ist aus dem Bibromcymol einfach dadurch entstanden, dass die Propylgruppe durch die Nitrogruppe ersetzt ist. Kommt nun im Mononitrobibromtoluol den beiden Bromatomen die Stellung 2. 5 zu, so muss dies im Bibromcymol genau ebenso sein, da doch nur am Punkte 4 eine Aenderung vorgenommen ist, wie aus nachstehenden Constitutionsformeln ersichtlich ist:



Mononitrobibromtoluol

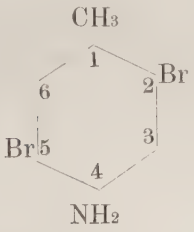


Bibromcymol

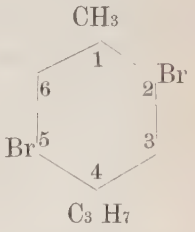
Als weiterer Beweis für die Parastellung der Bromatome ist das aus dem Bibromcymol dargestellte Bibromtoluidin aufzufassen. Wroblewsky[1]) stellte eben

[1]) Annalen 168 pag. 185.

dieses Bibromtoluidin dar, und wies nach, dass ihm die Stellung 1. 2. 4. 5. zukommt, dass es also als p-Bibrom-p-Toluidin zu betrachten sei. Da ich nun dieses p-Bibrom-p-Toluidin aus dem Bibromcymol darstellte, so folgt daraus ohne Weiteres, dass auch letzterem Körper die Stellung 1. 2. 4. 5. zukommt, da wir in diesem Falle nur an Stelle der Propylgruppe die Amidogruppe haben, was die nachstehenden Formeln veranschaulichen mögen:



p-Bibrom-p-Toluidin



Bibromcymol.

Nimmt man hierzu die in der Einleitung dieser Arbeit erwähnten Resultate der Untersuchungen von Claus und Kirsch[2]) so ist es wohl als endgültig festgestellt zu betrachten, dass das Bibromcymol p-Bibrom-p-Methyl-Normalpropyl-Benzol ist.

[2]) Freiburger Dissertation 1884.

Einwirkung von Magnesium und Salzsäure auf Mononitrobibromtoluol.

Unter anderen Reductionsmitteln lies ich auch Magnesium und Salzsäure auf Mononitrobibromtoluol einwirken und ich will nicht unterlassen, diese Einwirkung zu beschreiben, nicht nur weil ich genügende Mengen erhielt, um Analysen zu machen, sondern auch weil das Magnesium in diesem Falle eine ganz auffallende Einwirkung gehabt zu haben scheint. Ich musste von vorn herein annehmen, dass ich bei der Reduction mittelst Magnesium und Salzsäure zu eben demselben Resultate gelangen würde, wie bei der Reduction mit Zink und Salzsäure, nämlich zum Bibromtoluidin, da ich nun einen anderen Körper erhielt, kann ich dieses nur ganz speciellen Eigenschaften des Magnesiums zuschreiben. Der Versuch wurde in der folgenden Weise angestellt:

Eine Quantität Mononitrobibromtoluol wurde in Alkohol gelöst und mit Magnesium und Salzsäure versetzt, und zwar in der Weise, dass das Magnesium in Form von feinen Drehspänen nach und nach eingetragen wurde. Es entstand sofort eine heftige Wasserstoffentwicklung und die Lösung färbte sich tief braun. Nachdem soviel Salzsäure nachgegossen war, bis das im Ueberschuss

zugesetzte Magnesium gelöst war, schied sich am Boden des Kolbens ein orangegelber, krystallinischer Körper aus, der ganz das Aussehen eines Azokörpers hatte. Derselbe wurde abfiltrirt und aus Alkohol umkrystallisirt. Nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol und später aus Aether, in welchem er ausserordentlich leicht löslich ist, zeigte er den konstanten Schmelzpunkt von 160° C. (uncorrigirt). Der Körper krystallisirt in kleinen, orangegelben Nädelchen. Die ursprüngliche salzsaure Mutterlauge wurde sofort auf Brom untersucht, welches aber nicht nachzuweisen war, vielleicht schon deshalb nicht, weil sich ja Chlor- und Bromsilber nur sehr schwer von einander trennen lassen. Die Untersuchung ergab denn auch, dass in dem gelben krystallinischen Körper noch Brom enthalten sei. Da die Lösung sauer war, so waren ja auch die Bedingungen nicht vorhanden, unter denen das Brom hätte austreten können. Das Aeussere des Körpers lies auf einen Azokörper schliessen, während nach der Theorie in saurer Lösung gar kein Azokörper entstehen sollte. Das Magnesium musste in ganz besonderer Weise eingewirkt haben.

Um die Frage zu entscheiden, wurden die folgenden Analysen gemacht:

Verbrennung.

Zur Kohlenstoff- und Wasserstoff-Bestimmung wurden angewandt: 0,148 gr. Substanz. Diese ergaben 0,172 gr. CO_2 = 31,08 % und 0,041 gr. H_2O = 2,77 % H, während nach der Berechnung dem Tetrabromazotoluol 31,93 % C und 1,90 % H zukommen.

Brombestimmung.

Dieselbe wurde nach der Carius'schen Methode ausgeführt und ergab folgendes Resultat.

Angewandt wurden 0,223 gr. Substanz: Diese lieferten 0,318 gr. Ag Br = 0,135 gr. Br = 60,53 % Br. Nach der Rechnung werden für Tetrabromazotoluol 60,83 % Br verlangt.

Stickstoffbestimmung.

Hierzu wurden 1,123 gr. Substanz angewandt, die bei 24° C. und 740 mm Druck 5,25 ccm. N lieferten. Nach dem Ansatz

$$N\ \% = \frac{a\,(b-f)\,v,}{g}$$

wo $a = \frac{0{,}16534}{(1 + 0{,}00366)\,t}$ ist, ergiebt dies

einen Procentgehalt von 4.80 % N, wogegen 5.32 % nach der Rechnung verlangt werden. Bei einer Zusammenstellung der gefundenen Zahlen ergiebt sich Folgendes:

Berechnet:	Gefunden:
C = 31,39 %	31,08 %
H = 1,90 %	2,77 %
Br = 60,83 %	60,53 %
N = 5,32 %	4,80 %.

Wie man sieht, stimmen die Zahlen ziemlich auf ein Tetrabromazotoluol und ich bedaure nur, dass mir das Material fehlte, eingehendere Untersuchungen über diese interessante Verbindung anzustellen. Die Wahrscheinlichkeit, dass wirklich ein Azokörper vorliegt, ist sehr gross, zumal da ich auch bei anderen Reductionsversuchen z. B. mit Magnesium und Eisessig, worin der zu reducirende Körper gelöst war, Azokörper erhalten zu haben glaube. Ich habe auch die Einwirkung von Magnesium auf in Alkohol gelöstes Mononitrobibromtoluol in eingeschmolzenen Röhren untersucht und habe

hierbei einen Körper erhalten, der kein Brom mehr enthält, und auch wie ein Azokörper aussieht. Alles aber in so geringen Mengen, dass eine nähere Untersuchung unmöglich war.

Es ist jedenfalls der Mühe werth, bei den ohne Zweifel ausgezeichneten reducirenden Eigenschaften des Magnesiums, die Untersuchungen fortzusetzen und zwar an einem leichter zugänglichen Körper als Mononitrobibromtoluol. Die Arbeiten darüber sind im Freiburger Universitätslaboratorium bereits in Angriff genommen, und es würde mir zur Freude gereichen, wenn auf diese Weise das Magnesium in der organischen Chemie als Reductionsmittel Eingang fände.

Da die Untersuchungen über das Bibromcymol hiermit wohl als abgeschlossen zu betrachten sein dürften, so will ich nicht unterlassen, nochmals auf die eine Reaction dieses Körpers speciell hinzuweisen:

Behandelt man Bibromcymol mit rauchender Salpetersäure in offenen Gefässen, so wirft sich deren Einwirkung auf die längere Seitenkette, oxydirt sie glatt weg und führt an ihrer Stelle eine Nitrogruppe ein, während doch noch zwei ersetzbare Wasserstoffatome am Benzolkern hängen. Eine derartige Reaction ist meines Wissens nach an keiner anderen ähnlichen Verbindung beobachtet worden, so dass vor der Hand dieser Fall in der Wissenschaft bis jetzt wohl einzig da steht. Zunächst sind im hiesigen Laboratorium von Herrn Prof. Claus entsprechende Versuche mit den beiden Monobromcymolen in Angriff genommen, um zu constatiren, ob auch für diese Verbindungen schon die gleiche Salpetersäurereaction eintritt.

Vorliegende Arbeit wurde auf Veranlassung des Herrn Prof. Dr ADOLF CLAUS im hiesigen Universitätslaboratorium ausgeführt

Für die mir bei der Ausführung der Untersuchung gewährte Unterstützung, spreche ich meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. ADOLF CLAUS, sowie auch Herrn Prof. WILLGERODT meinen wärmsten Dank aus.

Freiburg i. B., August 1884.

R. Grätzel.